

УДК 539.192

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСКОМПЕНСИРОВАННЫХ СТЕРИЧЕСКИ-ЗАТРУДНЕННЫХ ЛЬЮИСОВСКИХ ПАР НА ОСНОВЕ БИФЕНИЛЕНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АКТИВАЦИИ ИМИ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

И.П. Глориезов, Ю.Ф. Опруненко

(кафедра органической химии; e-mail: gloriozov@nmr.chem.msu.ru)

Проведено теоретическое моделирование некомпенсированных стерически-затрудненных льюисовских пар (НЛП) на платформе бифенилена и исследованы процессы активации молекул водорода такими системами. Определение возможности использования изученных и аналогичных систем в реакциях гидрирования заключается в вычислении разности свободных энергий Гиббса для предреакционного комплекса НЛП и гидридной формы. Небольшая величина  $\Delta G$  для этих стационарных точек означает, что они способны существовать в каталитической системе в равновесии и в близких концентрациях. Система является каталитически перспективной, если энергия активации без учета нулевых колебаний составляет величину в диапазоне ~20–40 ккал/моль. В этом случае можно предположить, что гидрирование будет происходить в разумном диапазоне температур.

**Ключевые слова:** метод функционала плотности, некомпенсированные льюисовские пары, бифенилен, гидрирование.

Процессы активации водорода исследуют уже двадцать лет [1]. До недавнего времени в практике органического синтеза при гидрировании органических субстратов для активирования водорода чаще всего использовали комплексы переходных металлов [2].

Известны системы, не содержащие металла, но способные тем не менее напрямую взаимодействовать с водородом, т.е. активировать и присоединять последний в мягких условиях при отсутствии катализаторов, содержащих переходный металл. В частности, смесь фосфинов и боранов способна активировать  $H_2$  даже при комнатной температуре. Наиболее активные системы такого типа отличаются наличием объемных заместителей вокруг атомов фосфора и бора. Эти так называемые стерически-затрудненные некомпенсированные льюисовские пары (НЛП) представляют собой индивидуальные соединения или смеси соединений, содержащие одновременно затрудненные кислоту (LA) и основание (LB) Льюиса [3].

Особо интересными оказались системы НЛП, в которых кислоты и основания Льюиса выступают в качестве заместителей, входящих в состав некоей молекулярной платформы, например, полиароматического углеводорода. При этом они отстоят друг от друга на значительном расстоянии. В таких системах не на-

блюдается прямого контакта между гетероатомами. Такой контакт реализуется в аддуктах [4] или ассоциатах в отсутствие полиароматического углеводорода [5]. В настоящее время разнообразные НЛП такого типа интенсивно исследуются, поскольку они способны активировать и переносить водород в широком диапазоне температур. Варьирование заместителей вокруг гетероатомов, самих гетероатомов, структуры молекулы-носителя и введение соответствующих заместителей в разные положения последней позволяют тонко «настраивать» такие НЛП так, чтобы активация и присоединение водорода, а затем и перенос водорода на органический субстрат происходили в удобном для синтеза и достаточно узком диапазоне температур.

Относительно недавно впервые дано описание [6] удовлетворяющего этим требованиям неметаллического фосфоний-боратного соединения, в котором фосфор и бор окружены объемными заместителями и входят в качестве *para*-заместителей в молекулу бензола.

Соединение  $(C_6H_2Me_3)_2P(C_6F_4)B(C_6F_5)_2$  (I) является НЛП, т.е. вследствие стерических ограничений свободная электронная пара на атоме фосфора не может быть отдана атому бора, а значит, не может происходить реакция образования внутримолекулярного или

межмолекулярного аддукта. Если подвергнуть соединение **I** воздействию водорода при 25°C, то водород присоединяется к **I** и образуется цвиттер-ионное соединение  $(C_6H_2Me_3)_2P^+H(C_6F_4)B^-(C_6F_5)_2$  (**II**). Реакция с водородом (схема) является обратимой, т.е. свободная (**I**) и гидридная (**II**) формы сосуществуют. При 150°C соединение **II**, выделяя водород, переходит в **I**. Возможен перенос водорода от **II** на стерически затрудненный имин **III**. Это означает, что может быть организован каталитический цикл, который приводит к продукту гидрирования **IV** при использовании в качестве катализатора всего 0,05 эквивалентов **I** [6]. На схеме изображена соответствующая последовательность реакций.

В том случае, если гидридная и свободная формы при достаточно низких температурах имеют *термодинамические характеристики*, сдвигающие равновесие в сторону гидридной формы, эти соединения могут рассматриваться как потенциально полезные реагенты, образующие каталитическую систему, не содержащую металл. Как можно видеть из структур, приведенных на схеме, ввиду удаленности центров LA и LB в процессе присоединения и высвобождения молекулы водорода должны участвовать как минимум две молекулы, содержащие НЛП, т.е. реакция является межмолекулярной. Однако возможно и внутримолекулярное осуществление этого процесса в тех системах, где атомы, несущие НЛП, достаточно сближены. Как уже было сказано выше, донорный и акцепторный атомы должны располагаться на достаточно большом расстоянии друг от друга, чтобы не образовывать аддукт. При этом молекула водорода должна иметь возможность поместиться в свободном пространстве между гетероатомами. Однако это расстояние не должно быть и слишком большим, чтобы

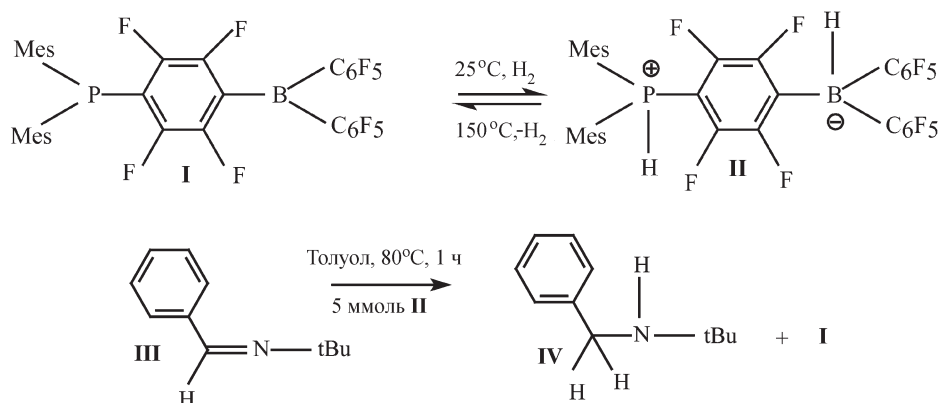
своим поляризующим кулоновским действием гетероатомы могли способствовать расщеплению молекулы водорода.

Отсутствие металла в таких каталитических системах является дополнительным преимуществом, так как очистка многих важных синтезируемых соединений (например, биологически активных веществ, лекарств и т.д.) от следов металлов часто становится абсолютно необходимым, крайне дорогостоящим и трудоемким процессом [7]. Кроме того, в таких системах можно хранить водород для нужд энергетики. В связи с вышесказанным теоретическое рассмотрение реакций гетеролитического расщепления и присоединения водорода к системам, содержащим НЛП и не содержащим металл, представляет собой крайне актуальную задачу.

### Методика расчетов

Все расчеты выполнены с помощью метода функционала плотности (МФП). Использовали функционал PBE [8], полноэлектронный расширенный трехэкспоненциальный набор базисных функций гауссовского типа TZ2p [9, 10]. Для стационарных точек проводили полную оптимизацию геометрических параметров. Идентификация стационарных точек проведена анализом гессианов. Энергии стационарных точек ( $E$ ) приведены с учетом поправки на нулевые колебания ( $ZPVE$ ,  $E^0$ ). Для расчета термодинамических функций (свободной энергии  $G$ ) при температуре 298,15 К использовали статистические формулы жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Проверку сопряжения обнаруженных переходных состояний с соответствующими минимумами на потенциальной поверхности проводили построением внутренней координаты реакции (IRC). Все расчеты вы-

Схема



полнены с использованием программы «ПРИРОДА-04», созданной Д.Н. Лайковым [9, 10] на кластере МВС-100к Межведомственного суперкомпьютерного центра (г. Москва).

### Обсуждение результатов

В настоящей работе мы провели квантово-химическое (МФП) моделирование присоединения  $H_2$  к сложным многоатомным системам путем его гетеролитического расщепления на нескомпенсированных стерически-затрудненных льюисовских парах, входящих в ароматический углеводород бифенилен и его производные в качестве заместителей. Донорные атомы (исследованы P, N, S, O) и акцепторный атом бора со своими заместителями располагались в положениях 1 и 8 бифенилена  $C_{12}H_8$ .

Ранее было показано, что согласованный механизм гетеролитического расщепления молекулы водорода на НЛП с последующим присоединением протона к донорному гетероатому, а гидрид-иона – к акцепторному атому бора, является предпочтительным. Другой механизм (последовательный перенос протона и гидрид-иона), вероятно, не реализуется [5].

В случае, когда НЛП являются заместителями в разных шестичленных кольцах бифенилена, они значительно удалены друг от друга во избежание образования внутримолекулярного аддукта, при этом между ними может разместиться молекула водорода. Тем не менее они достаточно сближены, чтобы реализовался механизм гетеролитического расщепления водорода, состоящий в кулоновском «растаскивании» протона и гидрид-иона.

Реализация такого механизма должна определяться, в основном, расстоянием между донорным и акцепторным гетероатомами. Важным фактором являются заряды на гетероатомах, которые определяются природой окружающих их дополнительных лигандов. Чтобы выявить стерическое влияние других заместителей в самом бифенилене, например, путем «подавливания» льюисовских пар в положениях 1 и 8 навстречу друг другу для уменьшения расстояния между ними, были рассчитаны структуры, содержащие разные заместители в положениях 2 и 7 ( $R_1$  и  $R_2$ , таблица, рис. 1)

На первом этапе поиска систем, пригодных для расщепления водорода, мы оптимизировали структуры предреакционных комплексов и гидридных форм выбранных соединений. Разница между соответствующими значениями энергии  $\Delta E$ ,  $\Delta E^0$ ,  $\Delta G$  (за нулевое значение принята энергия предреакционных ком-

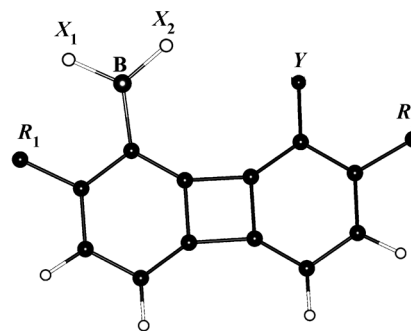


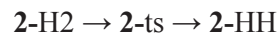
Рис. 1. Структура замещенного бифениленового комплекса с заместителями в положениях 2 и 7 ( $R_1$  и  $R_2$ )

плексов, здесь и далее в ккал/моль) для систем **1–18** приведена в таблице.

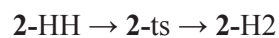
Разность свободных энергий Гиббса  $\Delta G$  является обычно используемым при расчетах МФП параметром, учитывающим влияние как энтальпийных, так и энтропийных факторов на устойчивость продуктов реакции. Из приведенных в таблице значений относительной энергии  $\Delta G$  можно сделать вывод, что в некоторых системах, для которых разница  $\Delta G$  невелика, может существовать обратимый процесс для присоединения молекулы водорода (системы **11**, **14**, **15** и **18**). Другие системы, в которых энергетически выгодной является гидридная форма (**4–6**), вероятно, могут быть использованы с большей эффективностью для каталитического гидрирования молекул. Следующий этап включает в себя нахождение переходных состояний и построение координат реакций для процесса присоединения молекулы водорода.

На этом этапе систематических исследований НЛП с использованием МФП мы рассчитывали дополнительно переходные состояния на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) лишь для некоторых систем, что связано с необходимостью уменьшить объем вычислений. На примере этих соединений нам удалось обнаружить и оценить общие тенденции и закономерности присоединения водорода, например, для систем **2**, **6**, **9**, **15–18**.

На рис. 2 представлены стационарные точки на ППЭ, вычисленные для системы **2**. Барьер ( $\Delta E^\ddagger$ ) для процесса присоединения водорода



составляет 12,2 ккал/моль. Обратный процесс выделения водорода



имеет барьер  $\Delta E^\ddagger$ , равный 6,3 ккал/моль. Однако свободная энергия активации  $\Delta G^\ddagger$ , которая включает в себя изменение как энергии нулевых колеба-

Термодинамические параметры для НЛП на основе замещенных бифениленов 1–18 (обозначения заместителей на рис. 1)

Номер системы	$\Delta E, \Delta E^0, \Delta G$	$Y$	$X_1$	$X_2$	$R_1$	$R_2$
1	9,1; 15,0; 18,7	N(Me <sub>2</sub> )	F	F	H	H
2	5,9; 12,1; 16,1	N(Me <sub>2</sub> )	F	F	tBu	H
3	-3,8; 3,5; 8,2	N(Me <sub>2</sub> )	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	tBu	H
4	-28,1; -20,3; -15,2	N(tBu) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	tBu	H
5	-19,5; -11,5; -6,0	N(Me <sub>2</sub> )	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	tBu	H
6	-28,8; -21,0; -8,6	N(Me <sub>2</sub> )	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	Me	Me
7	-1,9; 5,9; 10,1	N(Me <sub>2</sub> )	F	CF <sub>3</sub>	tBu	H
8	13,9; 17,5; 22,4	P(Me <sub>2</sub> )	F	F	H	H
9	12,8; 16,4; 21,2	P(Me <sub>2</sub> )	F	F	Me	H
10	13,8; 18,3; 23,0	P(Me <sub>2</sub> )	F	F	tBu	H
11	-12,4; -6,6; -2,4	P(Me <sub>2</sub> )	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	tBu	H
12	2,6; 6,8; 9,3	P(Me <sub>2</sub> )	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	Me	Me
13	7,5; 11,7; 13,6	P(Me <sub>2</sub> )	F	CF <sub>3</sub>	tBu	tBu
14	-12,2; -3,5; -0,8	N(Et) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	Me	Me
15	-13,8; -5,2; -1,1	N( <i>i</i> -Pro) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	Me	Me
16	-2,2; 0,9; 4,5	S(Me)	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	Me	Me
17	-3,6; 1,5; 7,3	O(Me)	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	Me	Me
18	-8,8; -5,4; -2,6	S( <i>t</i> -Bu)	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	Me	Me

ний, так и энтропии, имеет отрицательное значение (-0,4 ккал/моль), что говорит о неустойчивости гидридной формы.

На рис. 3 показаны структуры предреакционного комплекса и продукта присоединения H<sub>2</sub> для системы **6** (заряды здесь и далее по Хиршфельду) [11]. Здесь  $\Delta E^b$ ,  $\Delta E^{0b}$  и  $\Delta G^b$  – энергии образования предреакционного комплекса из разделенных компонентов молекулярной системы. Из рис. 3 видно, что энергия образования предреакционного комплекса очень мала, а с учетом энергии нулевых колебаний и в еще большей степени энтропийного фактора предреакционный комплекс становится неустойчивым. Гидридная форма существенно ниже по энергии предреакционного комплекса ( $\Delta E = -28,8$  ккал/моль). Учет колебательной энергии и энтропийного фактора снижает эту разность до  $\Delta G = -8,6$  ккал/моль.

Следует отметить для структуры **6**-H<sub>2</sub> уменьшенное расстояние между атомами N и B (3,387 Å). Это хорошо согласуется с расчетной величиной в 3,680 Å для гидрирующей системы лутидин/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> [12], эффективно активирующей водород. На молекуле водорода наблюдается небольшой отрицательный заряд. В продукте **6**-NH заряд на NH-протоне положительный, а на гидриде бора (BH) – отрицательный. Расстояние между атомами B и N увеличивается немного (на

0,074 Å), а между атомами водорода – до 1,472 Å. Расстояние *R* между атомами B и H составляет 1,240 Å, а между атомами N и H – 1,069 Å (рис. 3).

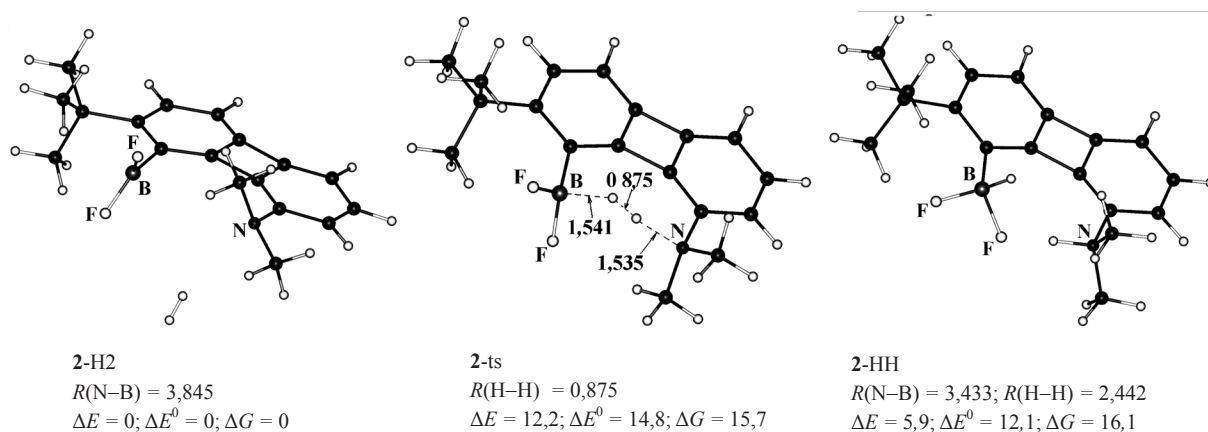
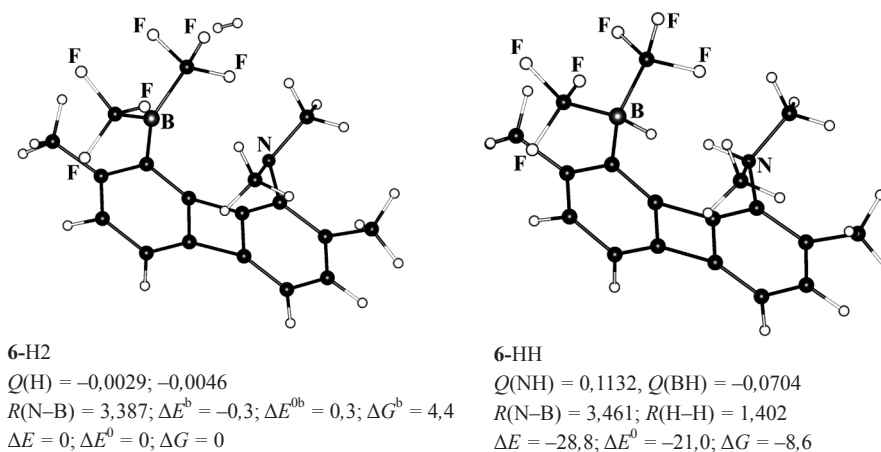
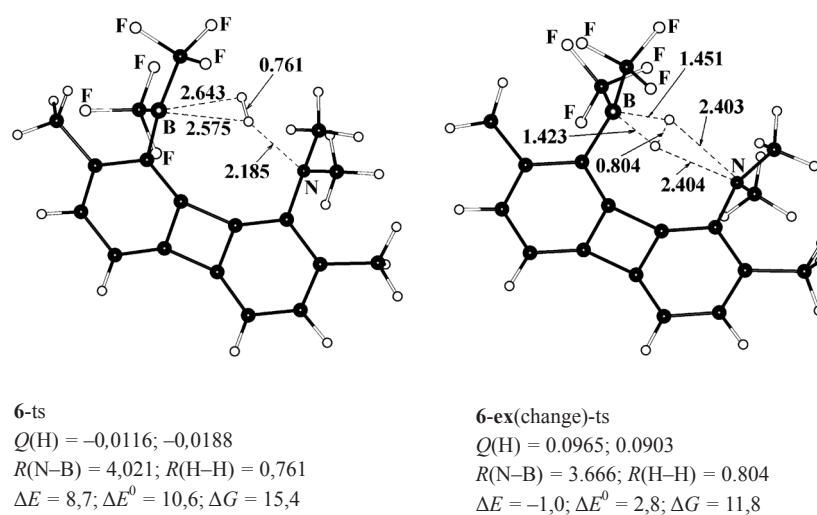
На ППЭ рассчитываемой системы найдено два переходных состояния (рис. 4). Переходное состояние **6**-ts отвечает образованию гидридной формы **6**-NH из предреакционного комплекса **6**-H<sub>2</sub>. Оно может быть охарактеризовано как раннее переходное состояние – расстояние H–N незначительно увеличено (0,01 Å), расстояние N–B увеличивается на 0,634 Å, а отрицательный заряд на молекуле водорода становится равным -0,0304. Барьер относительно предреакционного комплекса

$$\Delta E^\ddagger = 8,7, \Delta E^{0\ddagger} = 10,6 \text{ и } \Delta G^\ddagger = 15,4 \text{ ккал/моль.}$$

Барьер обратной реакции соответственно составляет 37,5; 31,6 и 24,0 ккал/моль. Переходное состояние **6**-ex-ts отвечает процессу обмена атомами водорода между N- и B-центрами в гидридном комплексе. Эта структура характеризуется положительными зарядами на обоих атомах водорода и сближением атомов водорода (до 0,804 Å). Активационный барьер обмена, вычисленный относительно энергии гидридного комплекса

$$\Delta E^\ddagger = 27,8; \Delta E^{0\ddagger} = 23,8 \text{ и } \Delta G^\ddagger = 20,4 \text{ ккал/моль.}$$

К сожалению, нам не удалось обнаружить в литературе ни экспериментального, ни теоретического

Рис. 2. Стационарные состояния для процесса активации  $\text{H}_2$  на НЛП для соединения **2**Рис. 3. Структура и характеристики предреакционного комплекса и гидридного производного для соединения **6**Рис. 4. Переходные состояния для процесса активации  $\text{H}_2$  на НЛП и обмена водородов в гидридной форме для соединения **6**

описания найденного нами процесса обмена водородов для гидридной формы. Это вполне объяснимо, поскольку, судя по расчетным данным, он должен протекать как вырожденный и достаточно медленный процесс, что препятствует его обнаружению с помощью динамического ЯМР.

Для системы **9** соотношение энергий предреакционного комплекса и гидридной формы неблагоприятно для создания на ее основе каталитического цикла гидрирования (рис. 5). Так же, как и в случае системы **2**, она должна легко терять водород.

При замене двух метильных групп у атома азота на изопропильные группы (**15**) структура предреакционного комплекса (**15-H2**) характеризуется переходом метинового протона одной из изопропильных групп на атом бора, продукты присоединения молекулы водорода (**15-HH**) имеют тот же вид, что и для **6-HH** (рис. 6).

В структуре **15-H2** одно расстояние N–C (с изопропильной группой, потерявшей водород) короче (1,314 Å) другого (1,525 Å), что соответствует образованию двойной связи C=N. В этом случае на ППЭ были также найдены два переходных состояния, которые соответствуют ранее описанным процессам обмена (рис. 7).

Однако в этом случае процесс присоединения водорода происходит путем атаки молекулы водорода на метиновый центр изопропильной группы, потерявшей водород. В переходном состоянии расстояние H–H увеличивается до 0,893 Å. Далее по координате реакции связь H–H продолжает увеличиваться, один водород остается на дефицитном углеродном центре, а второй приближается к атому бора с одновременным переносом бывшего у бора водорода к атому азота.

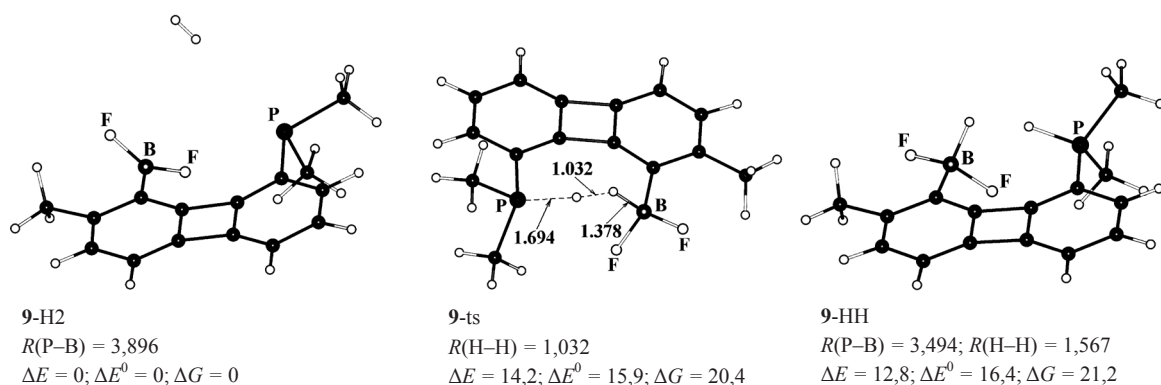


Рис. 5. Стационарные состояния на ППЭ для процесса активации  $\text{H}_2$  на НЛП для соединения **9**

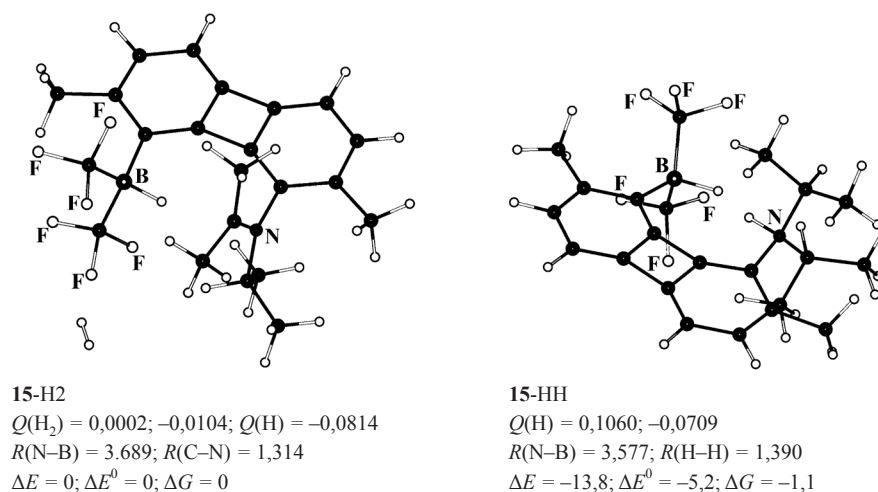


Рис. 6. Структура предреакционного комплекса и гидридного производного для соединения **15**

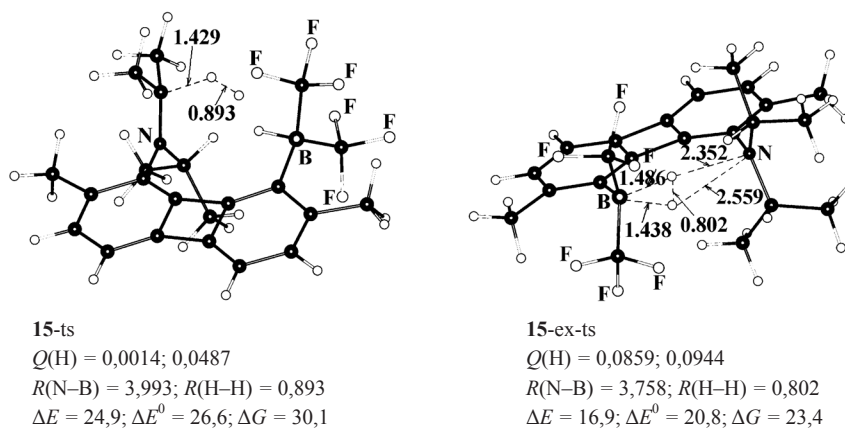


Рис. 7. Переходные состояния для процесса активации  $H_2$  на НЛП и обмена водородов в гидридной форме для соединения **15**

Активационный барьер для процесса присоединения водорода



$$\Delta E^\ddagger = 24,9; \Delta E^{0\ddagger} = 26,6; \Delta G^\ddagger = 30,1 \text{ ккал/моль.}$$

Процесс выделения водорода



имеет барьер

$$\Delta E^\ddagger = 38,7; \Delta E^{0\ddagger} = 31,8; \Delta G^\ddagger = 31,2.$$

И в этом случае переходное состояние **15-ex-ts** отвечает обмену атомов водорода между бором и азотом.

Усложнение механизма для системы **15** по сравнению с процессом для системы **6** приводит к более высокому барьеру реакции как присоединения, так и выделения водорода, т.е. процессы должны идти при более высокой температуре. Следует отметить, что в комплексе **6** гидридная форма значительно более устойчива, чем исходное соединение. Из этого следует, что **6** более пригоден для целей катализа, а комплекс **15** – для аккумуляции и последующего выделения водорода.

Особый интерес и перспективы в качестве НЛП и для процессов гидрирования имеют системы, в которых донорный атом отличается от классических атомов Р и N. В качестве таковых мы рассмотрели системы **16–18** (рис. 8–10), содержащие серу и кислород.

В системе **16** предреакционный комплекс **16-H<sub>2</sub>** по энергии ниже на 4,5 ккал/моль, чем гидридный комплекс **16-NH**.

Активационный барьер для присоединения водорода



$$\Delta E^\ddagger = 11,0; \Delta E^{0\ddagger} = 12,4; \Delta G^\ddagger = 16,1 \text{ ккал/моль,}$$

а барьер для обратного процесса



$$\Delta E^\ddagger = 13,2; \Delta E^{0\ddagger} = 11,5; \Delta G^\ddagger = 11,6 \text{ ккал/моль.}$$

Все эти данные говорят о том, что система **16** не подходит для создания на ее основе каталитического цикла гидрирования, вследствие неустойчивости гидридной формы.

В случае системы **17** (рис. 9) анализ термодинамических данных показывает, что она еще менее подходит для создания каталитического цикла гидрирования.

В системе **18** по сравнению с системой **16** заместителем при атоме серы является третбутильная группа. Это приводит к тому, что гидридный комплекс **18-NH** по энергии ниже на 2,6 ккал/моль, чем предреакционный комплекс **18-H<sub>2</sub>**.

Активационный барьер для присоединения водорода



$$\Delta E^\ddagger = 12,8; \Delta E^{0\ddagger} = 14,1; \Delta G^\ddagger = 17,3 \text{ ккал/моль,}$$

а барьер для обратного процесса



$$\Delta E^\ddagger = 21,6; \Delta E^{0\ddagger} = 19,5; \Delta G^\ddagger = 19,9 \text{ ккал/моль.}$$

Все эти данные говорят о том, что система **18** подходит для создания на ее основе как каталитического цикла гидрирования, так и аккумулятора водорода (рис. 10).

Основные геометрические параметры и энергетические характеристики, полученные в нашем исследовании, в целом хорошо соответствуют величинам, полученным в других исследованиях НЛП квантово-химическими методами [5].

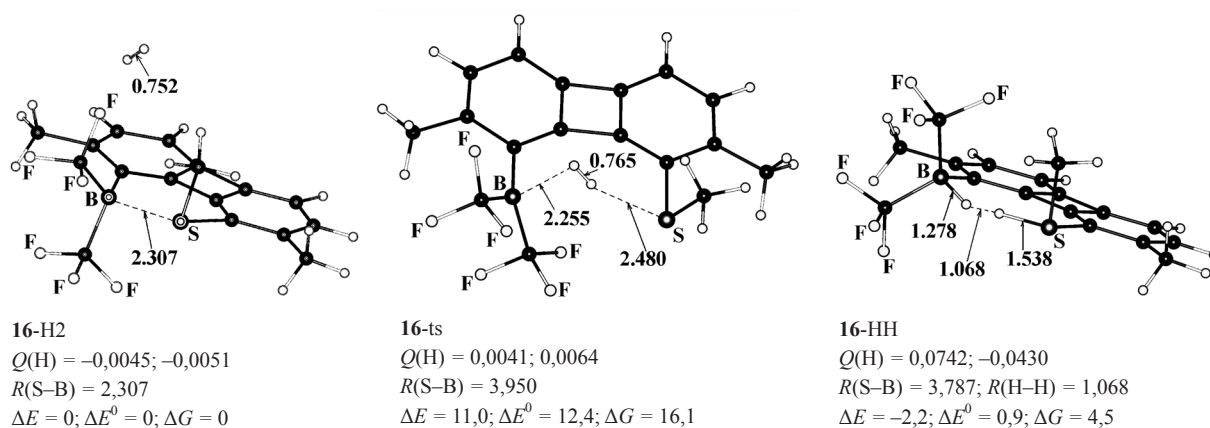


Рис. 8. Стационарные состояния на ППЭ для процесса активации  $H_2$  на НЛП для соединения **16**

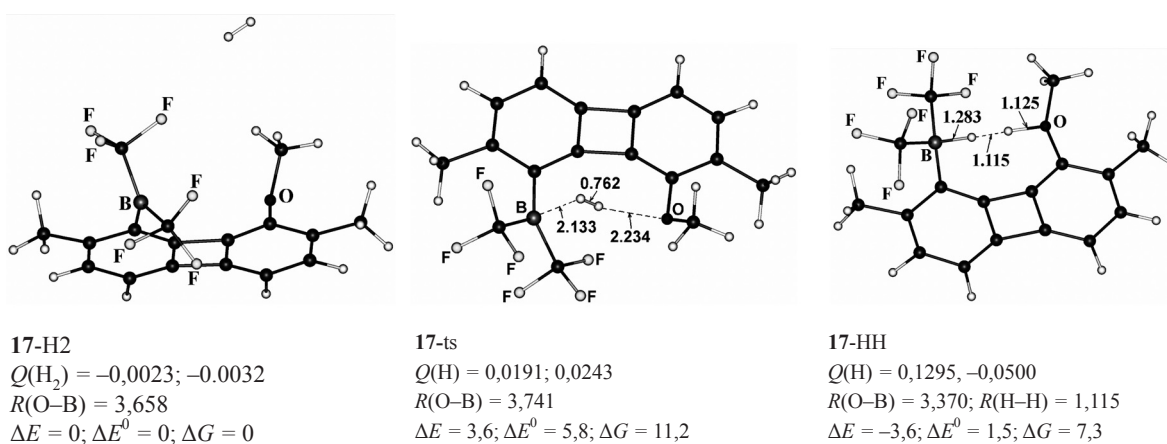


Рис. 9. Стационарные состояния на ППЭ для процесса активации  $H_2$  на НЛП для соединения **17**

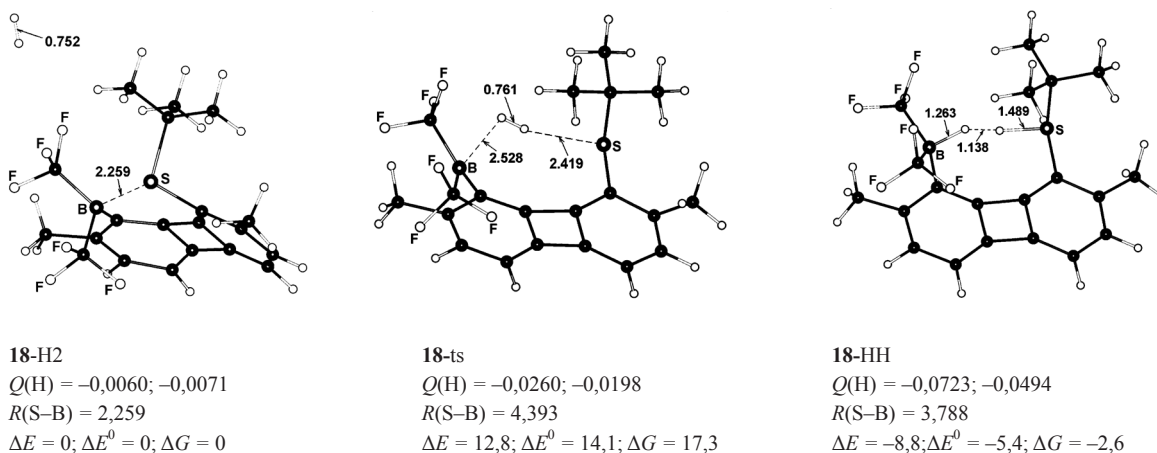


Рис. 10. Стационарные состояния на ППЭ для процесса активации  $H_2$  на НЛП для соединения **18**

На основании полученных результатов можно заключить, что устойчивые гидриды в парах N–B и P–B образуются в том случае, когда заместителями при атоме бора служат группы  $CF_3$ . Однако при замене их на фтор гидридная форма становится неустойчивой. Устойчивость гидридной формы повышает введение в качестве заместителей к атомам

N, P, S или O разветвленного углеводородного радикала (i-Pr или tBu). При этом происходит также увеличение энергетического барьера. Это видно при сравнении данных для комплексов **6** и **15**.

Таким образом, расчеты МФП показали принципиальную возможность оценки стабильности гидридной формы для НЛП на платформе бифенилена и воз-



возможности ее использования в каталитических циклах и для аккумуляции водорода. Небольшая отрицательная величина  $\Delta G$  для гидридной формы означает ее способность осуществлять каталитический цикл. Система является перспективной, если энергия активации без учета нулевых колебаний составляет величину в диапазоне  $\sim 15\text{--}40$  ккал/моль. В этом случае можно предположить, что гидрирование будет происходить в разумном диапазоне температур.

Авторы благодарят профессора Ю.А. Устынюка за постановку задачи, постоянное внимание к работе, а также активное участие в обсуждении ее результатов.

Авторы благодарят фонд Александра фон Гумбольдта (AvH-Stiftung, Бонн, Германия) за предоставление рабочей станции, а также дополнительного компьютерного оборудования, с помощью которого были выполнены расчеты МФП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruschi M., Zampella G., Fantucci P., Gioia L. D. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. **249**. P. 1620.
2. Kubas G. J., Ryan R. R., Swanson B. I., Vergamini P. J., Wasserman H. J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. **106**. P. 451.
3. Welch G. C., Juan R. R. S., Masuda J. D., Stephan D. W. // *Science*. 2006. **314**. P. 1124.
4. Lowry T. M. // *J. Soc. Chem. Ind.* 1923. **42**. P. 43.
5. Guo Y., Li, S. // *Inorganic Chemistry*, 2008. **47**. P. 6212.
6. Stephan D.W. // *Chem. Commun.* 2010. **46**. P. 8526.
7. Bartholomew C.H., Farrauto R.J. // *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 2006. ed. Wiley-Interscience.
8. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. **77**. P. 3865.
9. Laikov D. N. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. **281**. P. 151.
10. Лайков Д.Н., Устынюк, Ю.А. // *Известия РАН. сер. химич.* **2005**. С. 805.
11. Hirschfeld F.L. // *Theoret. Chim. Acta*, 1977. **44**. P. 129.
12. Wu D., Jia D., Liu, L., Zhang L., Guo J. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. **114**. P. 11738.

Поступила в редакцию 21.06.12

### THEORETICAL MODELING OF FRUSTRATED LEWIS PAIRS ON THE PLATFORM OF BIPHENYLENE AND INVESTIGATION OF ACTIVATION OF DIHYDROGEN MOLECULE

I.P. Gloriov, Yu.F. Oprunenko

Theoretic modeling (DFT) of frustrated Lewis pairs (FLP) on biphenylene platform was done and hydrogen molecules activation with such systems was investigated. Possibilities to use such and analogical systems in reaction of hydrogenation depend on the value of the difference between free Gibbs energies of prereaction complex for FLP and hydride form. Small values for  $\Delta G$  for these stationary states mean that they can exist in catalytic system in equilibrium and in comparable concentrations. System has good catalytic prospects if activation energy without consideration of zero-point motion is in a range  $\sim 20\text{--}40$  kcal/mol. In this case one can suppose that hydrogenation will take place in reasonable range of temperatures.

**Key words:** density functional theory, DFT, frustrated Lewis pairs, biphenylene, hydrogenation.

**Сведения об авторах:** Глориев Игорь Павлович – ст. науч. сотр. лаборатории физико-химических методов анализа строения вещества кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (gloriov@nmr.chem.msu.ru); Опруненко Юрий Федорович – вед. науч. сотр. лаборатории физико-химических методов анализа строения вещества кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (oprunenko@nmr.chem.msu.ru).